1030

# Ueber Condensation

von

# Paranitroanilin mit Acet- und Propionaldehyd.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

## Erlangung der Doctorwürde

der

## hohen philosophischen Facultät

der

## Universität Basel

vorgelegt von

**Heinrich Bamberger** aus **Kronach**
(Oberfranken).

---

**München 1896.**
Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

2030

# Ueber Condensation

von

# Paranitroanilin mit Acet- und Propionaldehyd.

---

## Inaugural-Dissertation

zur

## Erlangung der Doctorwürde

der

## hohen philosophischen Facultät

der

## Universität Basel

vorgelegt von

**Heinrich Bamberger** aus **Kronach**
(Oberfranken).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

**München 1896.**
Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. W. von Miller und Herrn Privatdozenten Dr. J. Plöchl, für das mir stets bezeugte Wohlwollen, sowie für die wertvollen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

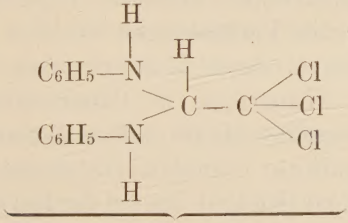
https://archive.org/details/IA41548622_0068

# Einleitung.

W. von Miller und J. Plöchl übertrugen mir die Untersuchung der Condensationsprodukte von Paranitroanilin mit Acet- und Propion-Aldehyd im Anschluss an ihre vielfachen Arbeiten über die Chemie der Schiff'schen Basen[1]).

Anilin und seine Homologen reagieren mit Aldehyden primär unter Bildung der einfachen Schiff'schen Basen. Treten jedoch in das Molekül des Aldehyds oder des Amins negative Elemente oder Atomgruppen ein, so entstehen bei der Einwirkung in indifferenten Lösungsmitteln Körper, die durch Reaktion von 1 Molekül Aldehyd auf 2 Moleküle Amin gebildet werden, die sogenannten Diphenbasen.

Die ersten Repräsentanten dieser Körperklasse wurden von O. Wallach[2]) und später von Cèch[3]) dargestellt durch Einwirkung von Chloral auf Anilin und Toluidin und zeigen folgende Zusammensetzung:



Trichloräthylidendiphenylamin.

[1]) Berl. Ber. XXIV. 1700; XXV. 2020.
[2]) Berl. Ber. IV. 668; V. 251.
[3]) Berl. Ber. IX. 337.

Es sind dies Verbindungen von sehr labilem Charakter, welche sich durch Behandeln mit Säuren und Alkalien, und auch schon beim Kochen mit Lösungsmitteln in ihre Componenten spalten.

Es gelang mir, die analogen Verbindungen bei der Condensation von Paranitroanilin mit Acet- und Propionaldehyd in ätherischer Lösung zu gewinnen. Diese Diphenbasen unterscheiden sich wesentlich von den primären Schiff'schen Basen durch das Unvermögen, Blausäure anzulagern und durch die Fähigkeit, mit salpeteriger Säure Nitrosoverbindungen zu liefern.

Trotzdem entsteht bei der Einwirkung von Blausäure im statu nascendi auf Paranitroanilin und Acetaldehyd das Nitril der α-p. Nitroanilidopropionsäure, während mit Propionaldehyd die Blausäure lediglich im Sinne eines sauren Condensationsmittels wirkt. Lässt man die Reaktion in sauren Lösungsmitteln vor sich gehen, so entstehen Körper von der Zusammensetzung der bimolekularen Schiff'schen Basen. Trotz aller Bemühungen gelang es mir aber nicht, dieselben in 2 stereoisomeren Formen zu gewinnen.

Ganz hervorragend und überraschend ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, sich schon beim Stehen in der Kälte mit Salzsäure zu chinaldisieren. Es gelingt dabei, die bis jetzt nur spärlich gefundenen Zwischenprodukte zum Chinaldin, nämlich bihydrische Chinaldine,[1]) zu isolieren. Sie sind gut krystallisierende Verbindungen von dem Charakter partiell hydrierter Chinoline, deren Existenz aber hier an das Vorhandensein der Nitrogruppe in Para-Stellung gebunden ist, da bei Ersatz derselben durch andere Atomgruppen Übergang in das nicht hydrierte Chinaldin stattfindet.

Dieselbe Reaktion tritt ein bei der Einwirkung schwacher Oxydationsmittel.

---

[1]) Berl. Ber. XXIV. 1700.

# Experimenteller Teil.

## I. Teil.

### Über Condensation von Paranitroanilin mit Acetaldehyd.

1) Condensation in ätherischer Lösung:
   Gewinnung der Diphenbase.
2) Einwirkung von Blausäure auf Paranitroanilin und Acetaldehyd:
   a. Nitril der α p. Nitroanilidopropionsäure.
   b. Amid der α p. Nitroanilidopropionsäure.
   c. α p. Nitroanilidopropionsäure.
3) Einwirkung von Paranitroanilin auf Acetaldehyd in saurer Lösung:
   Bimolekulare Schiff'sche Base.
4) Chinaldisierung:
   a. Paranitrobihydrochinaldin.
   b. Derivate des Paranitrobihydrochinaldin.
   c. Überführung in das Paranitrochinaldin.
5) Reduktion des Paranitrobihydrochinaldin:
   p. Amidochinaldin.

## Darstellung der Diphenbase.

Versetzt man eine kalte, ätherische Lösung von p. Nitroanilin tropfenweise mit der equimolekularen Menge Acetaldehyd, so bemerkt man zunächst keine Veränderung; nach einigen Minuten tritt jedoch Trübung ein, und es bilden sich an der Gefässwandung nadelförmige Krystalle, die sich zu Warzen vereinigen. Nach mehrtägigem Stehen hat sich das Reaktionsprodukt in grossen Massen ausgeschieden. Es wird von der Flüssigkeit getrennt, mit viel Äther gewaschen und getrocknet. Die Reinigung geschieht am besten durch Digerieren mit warmem Alkohol und wiederholtes Auskochen mit Äther.

Eigenschaften:

Die Diphenbase bildet in reinem Zustande hellgelbe, feine Nadeln, vom Schmelzpunkt 161 — 162°. Sie ist fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem und warmem Alkohol, etwas leichter löslich in Benzol und Chloroform. Es kommt ihr die für Diphenbasen bekannte Zersetzlichkeit in hohem Masse zu. Beim Kochen mit Wasser und Alkohol erniedrigt sich der Schmelzpunkt, und es resultiert zuletzt p. Nitroanilin (Sm. P. - 147°). Ebenso tritt Zerfall in die Componenten beim Behandeln mit Säuren und Alkalien ein. An der Luft und im Exsiccator bleibt sie jedoch monatelang unverändert. Die Verbindung besitzt schwächeren basischen Charakter als das p. Nitroanilin; eine Lösung in Salzsäure (Sp. G. = 1,1) wird beim Verdünnen mit Wasser gefällt.

Die bei 80° C getrocknete Substanz ergab folgende Analysenresultate:

I. 0,1558 gr Substanz gaben 0,3157 gr Kohlensäure und 0,0695 gr Wasser.

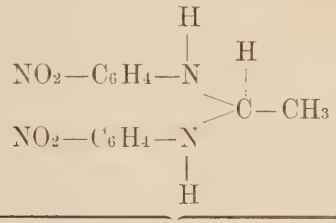
II. 0,1834 gr Substanz gaben 0,3747 gr Kohlensäure und 0,08375 gr Wasser.

III. 0,2151 gr Substanz gaben 36,6 ccm Stickstoff bei 17° C und 712 mm.

IV. 0,0832 gr Substanz gaben 14,8 ccm Stickstoff bei 18° C und 716 mm.

| | Berechnet für: $C_{14}H_{14}N_4O_4$ | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| C | 55,62 % | 55,26 % | 55,73 % |
| H | 4,63 % | 4,95 % | 5,07 % |
| N | 18,54 % | 18,55 % | 18,91 % |

Es liegt somit die Diphenbase vor, von der Formel



Aethylidenparanitrodiphenylamin.

Diese Constitution der Base liess die Bildung von Derivaten voraussehen.

Bei der Einwirkung von Natriumnitrit auf eine salzsaure Lösung derselben entsteht ein flockiger, hellgelber Körper, dessen Charakter als Nitrosoverbindung durch die Liebermann'sche Farbenreaktion erwiesen wurde. Es gelang nicht, denselben krystallisiert und analysenrein zu erhalten.

Versuche, die Base zu acetylieren oder zu benzoylieren, führten zu einer Spaltung des Moleküls; es entsteht p. Nitroacetanilid, bezw. Nitrobenzanilid.

## Einwirkung von Blausäure.

### Nitril der p. Nitro-α-anilidopropionsäure.

Die Diphenbase ist nicht im Stande, Blausäure anzulagern, da sie keine doppelte Stickstoff-Kohlenstoffbindung mehr enthällt. Überschichtet und erwärmt man sie mit Blausäure, so tritt Verschmierung ein unter Rückbildung von p. Nitroanilin.

Arbeitet man jedoch nach der in unserem Laboratorium

ausgearbeiteten Methode[1]), so gelingt die Herstellung eines Nitrils sehr leicht.

Paranitroanilin in Äther gelöst, wird mit überschüssiger hochprozentiger Blausäure versetzt und die molekulare Menge Aldehyd unter guter Kühlung zutropfen lassen. Es tritt fast momentan Trübung ein, und nach mehrtägigem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt in derben Krystallen aus. Man trennt von der Lösung, welche zur Gewinnung weiterer Mengen Nitrils verdampft wird und reinigt das Produkt durch wiederholtes Umkrystallisieren aus etwas verdünntem Alkohol. Es resultieren dabei gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkte 119°, welche leichtlöslich in Alkohol, schwerlöslich in $H_2O$, Äther, Benzol, Petroläther sind. Durch wiederholtes, andauerndes Kochen mit verdünntem Alkohol oder Wasser tritt Spaltung des Moleküls in seine Componenten ein. Beim Erhitzen im Röhrchen tritt deutlich der Geruch nach Blausäure auf.

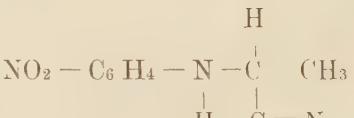
Analyse:

I. 0,1458 gr Substanz gaben 0,2683 gr Kohlensäure und 0,080356 gr Wasser.

II. 0,1297 gr. Substanz gaben 26,3 ccm Stickstoff bei 19° und 710 mm.

| | Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 56,55 % | 56,42 % |
| H | 4,71 % | 5,01 % |
| N | 21,99 % | 22,20 % |

Die Analyse zeigt, dass das gesuchte α p. Nitroanilido-propionsäurenitril vorliegt.



[1]) Berl. Ber. XXV. 2023.

### Amid der p. Nitro-α-anilidopropionsäure.

Die Verseifung des Nitrils zum Säureamid wurde nach der Tiemann'schen Methode[1]) ausgeführt.

10 gr reines Nitril werden in kleinen Portionen langsam in die 20fache Menge konz. Schwefelsäure eingetragen, so dass keine bedeutende Wärmeentwicklung auftritt. Das Gemisch wird nun einige Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, wobei vollständige Lösung des Nitrils und starke Gelbfärbung der Flüssigkeit stattfindet. Alsdann wird die Säure durch Eingiesen in viel Wasser verdünnt, von etwas ausgeschiedenem Harz filtriert und das klare Filtrat vorsichtig unter guter Eiskühlung mit konz. Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei eine hellgelbe, voluminöse Masse ausfällt. Der Niederschlag wird gut gewaschen und getrocknet; aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet er feine, citronengelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 209°, welche leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, schwer löslich in Benzol, Äther und kaltem Wasser sind.

Die Ausbeute an Amid ist bei vorsichtigem Arbeiten unter guter Kühlung nahezu quantitativ.

Analysen:

I. 0,2163 gr Substanz ergaben 0,4085 gr Kohlensäure und 0,1198 gr Wasser.

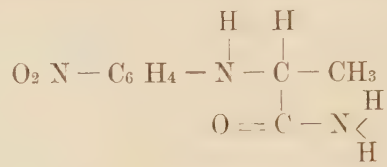
II. 0,1010 gr Substanz gaben 19,0 ccm Stickstoff bei 20° C und 719 mm.

| Berechnet für: $C_9 N_3 H_{11} O_3$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 51,67 % | 51,51 % |
| H | 5,26 % | 5,54 % |
| N | 20,09 % | 20,37 % |

Durch die Analyse ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf das Nitril ein Molekül Wasser

[1]) Berl. Ber. XV. 2030.

addiert wird, und dass der neugewonnene Körper p. Nitro-α-anilidopropionsäureamid ist, dem folgende Formel zukommt:



**p. Nitro-α-anilidopropionsäure.**

Die Verseifung des eben beschriebenen Säureamids zur Säure lässt sich leicht mit Salzsäure bewirken.

10 gr Amid werden in etwa 100 gr Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 gelöst und damit 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die immer zunehmende Dunkelfärbung der Lösung zeigt an, dass energische Reaktion eingetreten ist. Man verdampft zur Trockene, nimmt den dunkelgrünen Rückstand mit der zur Lösung notwendigen Menge Wassers auf und fällt daraus die Säure durch essigsaures Natrium. Sie bildet dunkelgrüne Flocken, welche durch Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Äther gereinigt wurden. Sie bildet dann dunkelgrüne, feine Nadeln vom Schmelzpunkt 140°, welche sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, leicht löslich in Benzol und Ligroin, schwerlöslich in Äther und Petroläther sind.

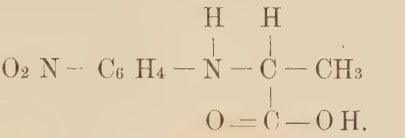
Die Analyse der reinen Substanz gab folgende Resultate:

I. 0,1874 gr Substanz gaben 0,3507 gr Kohlensäure und 0,1015 gr Wasser.

II. 0,1200 gr Substanz gaben 15,8 ccm Stickstoff bei 18° C und 711 mm.

| Berechnet für: $C_9 N_2 O_4 H_{10}$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 51,43% | 51,14% |
| H | 5,69% | 6,02% |
| N | 14,21% | 14,23% |

Die Analysenresultate ergeben, dass α p-Nitroanilidopropionsäure von folgender Constitution vorliegt:



Die Ausbeute an Säure ist sehr schlecht; deshalb unterblieb die Darstellung von Derivaten derselben.

## Condensation von Paranitroanilin mit Acetaldehyd in sauren Lösungen.

Bei der Einwirkung von p. Nitroanilin auf Acetaldehhyd in Gegenwart eines sauren Condensationsmittels entsteht das bimolekulare p. Nitroaethylidenanilin. Die Ausführung der Reaktion kann nach verschieden Methoden geschehen.

I. Condensation in Salzsäure:

Man löst das Paranitroanilin in der eben nötigen Menge Salzsäure (spez. Gewicht 1,1) und setzt zu der kaltgehaltenen Lösung den Aldehyd im Überschuss langsam zu. Sofort tritt intensive Gelbfärbung und Schaumbildung auf. Man lässt die Reaktionsflüssigkeit mehrere Stunden an einem kühlen Orte stehen und giesst sie dann in viel Wasser aus, wobei das Reaktionsprodukt in gelben Flocken ausfüllt. Es wird getrennt von der Flüssigkeit, mit viel Wasser gewaschen und zur Reinigung aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet intensivgelbe, plattenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 243°.

II. Condensation in Essigsäure:

Die gut gekühlte Lösung des Paranitroanilin in 40% iger Essigsäure wird langsam mit überschüssigem Aldehyd versetzt. Es tritt fast momentan Trübung ein und nach mehreren Stunden scheidet sich das Reaktions-

produkt als rotbraunes Pulver nahezu quantitativ ab. Dasselbe wird sorgfältig mit Wasser gewaschen, gut getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Nach einmaliger Krystallisation bildet es intensivrote, undeutlich ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 230°.

III. Condensation in salzsäurehaltigem Alkohol:

Das Paranitroanilin wird in Alkohol gelöst und die Lösung mit einigen ccm konz. Salzsäure versetzt; dann lässt man den Aldehyd im Überschuss zutropfen. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers, welche nach einigen Stunden beendet ist. Diese Methode eignet sich am besten zur raschen Darstellung eines verhältnismässig reinen Produktes. Einmal aus heissem Alkohol umkrystallisiert, bildet es blassrote Krystalle vom Schmelzpunkt 240°.

Diese auf den 3 verschiedenen Wegen gewonnenen Produkte zeigten anfangs wesentliche Unterschiede in der Färbung, in den Schmelzpunkten, scheinbar auch in der Krystallform, bei gleicher Zusammensetzung. Es lag daher die Vermutung sehr nahe, dass man es mit zwei stereoisomeren Anilverbindungen, analog dem Äthylidenanilin[1]) zu thun habe. Während das nach Methode I in Salzäure gewonnene Produkt eine intensiv gelbe Farbe und deutliche Krystallform zeigt, bezitzen die nach Methode II und III gewonnenen Basen rote Farbe, undeutliche Krystallform und meist niederen Schmelzpunkt. Eine genaue Untersuchung ergab jedoch, dass diese Unterschiede auf die geringe Beimengung eines roten Harzes, das schwer zu entfernen ist, zurückzuführen sind. Es gelingt nicht, die Farbenunterschiede durch wiederholtes Umkrystallisieren völlig aufzuheben, wohl aber, wenn man die nach II und III gewonnenen Produkte in Salzsäure löst und wieder fällt. Die mikroskopische Untersuchung ergab die Identität der verschiedenen Krystalle.

[1]) Berl. Ber. 27/1297.

Die reine Base bildet gelbe, plattenförmige Krystalle von 6 seitigem Umriss, welche monoklin hemiedrisch ausgebildet sind und einen Schmelzpunkt von 243—244° besitzen. Sie ist ausgezeichnet durch ihre Schwerlöslichkeit in den üblichen Lösungsmitteln. Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol und Benzol, nahezu unlöslich in kaltem Alkokol und Benzol, sowie Äther, Petroläther, Chloroform, Ligroin. Sie ist ein sehr beständiger Körper mit schwach basischen Eigenschaften; beim Stehen mit Salzsäure wird sie allmählich chinaldisiert. Durch die Bildung einer Nitrosoverbindung ist die Anwesenheit eines sek. Stickstoffatoms erwiesen.

Analysen:

Das nach Methode I dargestellte, gut gereinigte Produkt lieferte die besten Analysenresultate:

I. 0,1392 gr Substanz gaben 0,2970 gr Kohlensäure und 0,0640 gr Wasser.

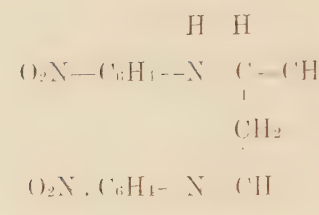
II. 0,1005 gr Substanz gaben 16,0 ccm Stickstoff bei 722 mm und 18° C.

III. 0,2387 gr Substanz gaben 0,5074 gr Kohlensäure bei 707 mm und 15° C.

IV. 0,1405 gr Substanz gaben 21,2 ccm Stickstoff bei 707 mm und 15° C.

| Berechnet für: | | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_{16}N_4H_{16}O_4$ | | I. | II. | III. | IV. V. |
| C | 58,53 | 58,20 | | 58,39 | 58,62 |
| H | 4,83 | 5,11 | | 5,14 | |
| N | 17,07 | | 17,50 | | 16.80 |

Laut Analysen und Verhalten stellt diese Substanz das bimolekulare p. Nitroaethylidenanilin dar, dem folgende Zusammensetzung zukommt:



### Derivate des bimol. p. Nitroaethylidenanilin.

1. Nitrosoverbindung: Eine Lösung der bimolekularen Basis in verdünnter Salzsäure gibt mit salpetrigsaurem Natrium versetzt eine amorphe Nitrosoverbindung, welche nicht rein und krystallisiert erhalten werden kann.

2. Versuch der Acetylierung: Man erwärmt die Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, da in der Kälte keine Lösung eintritt; dabei tritt eine Spaltung des Moleküls ein, da als einziges krystallisierbares Produkt p. Nitroacetanilid erhalten wurde.

3. Die Darstellung eines Benzoylderivatas blieb ebenso erfolglos.

## Chinaldisierung.

### Darstellung des p. Nitrobyhydrochinaldins.

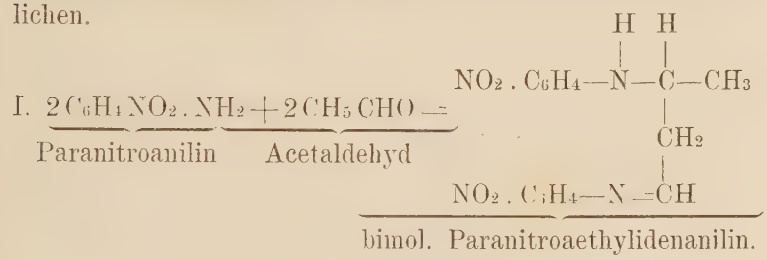
Man löst das Paranitroanilin in einem Gemisch von konz. und verdünnter Salzsäure und lässt die berechnete Menge Aldehyd (2 Mol. Aldehyd : 1 Mol. Amin) langsam und unter Kühlung zufliessen. Es tritt sofort intensive Gelbfärbung und Schaumbildung auf; die Masse wird dickflüssiger. Zur Beendigung der eingetretenen Reaktion lässt man 2—3 Tage an einem kühlen Ort stehen; längeres Warten schadet, da zu viel Harzbildung eintritt. Dann wird die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen, wobei noch eine geringe Ausscheidung primär gebildeter bimolekularer Base neben Harz auftritt. Man trennt und neutralisiert das Filtrat vorsichtig mit Natronlauge, wobei ein voluminöser, flockiger Nieder-

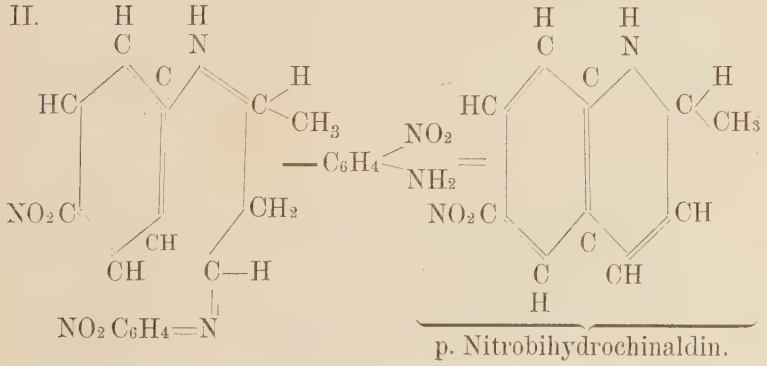
schlag ausfällt. Derselbe wird gesammelt, gut mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Das Produkt bildet in reinem Zustand grüne Nadeln vom Schmelzpunkt 145°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin und Wasser. Es besitzt stark basischen Charakter.

Seine Constitution als p. Nitrobihydrochinaldin wurde erwiesen: durch die Bildung einer krystallisierten Nitrosoverbindung, durch die Eigenschaft, mit schwach wirkenden Oxydationsmitteln in das nicht hydrierte Chinaldin überzugehen, sowie durch die Fähigkeit, 2 Atome Brom additionell aufzunehmen. Durch Behandlung dieses Bromadditionsproduktes mit alkoholischem Kali entsteht durch Abspaltung von 2 Molekülen Bromwasserstoff p. Nitrochinaldin.

Der Reaktionsverlauf bei Entstehung des bihydrischen Chinaldins lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen.



Analysen:

I. 0,1918 gr Substanz gaben 0,4506 gr Kohlensäure und 0,0884 gr. Wasser.

II. 0,0893 gr Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 718 mm und 10° C.

III. 0,1329 gr Substanz gaben 18,5 ccm Stickstoff bei 722 mm und 20° C.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{10}N_2H_{10}O_2$ | |
| C 63,83% | 64,07% |
| H 5,26% | 5,12% |
| N 14,74% | 15,2%, 14,89%. |

**Nitrosoverbindung des p. Nitrobihydrochinaldin.**

Zur Darstellung derselben löst man das bihydrische Chinaldin in verdünnter Salzsäure und lässt zu der gut gekühlten Lösung langsam die berechnete Menge salpetrigsaures Natrium, in Wasser gelöst, zutropfen. Es bildet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der filtriert, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Die Nitrosoverbindung bildet in reinem Zustande moosgrüne Nadeln und schmilzt unsicher zwischen 140° und 160° unter Zersetzung. Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kaltem, sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Aether. Beim Erhitzen ihrer Lösung mit Wasser oder Säuren zersetzt sie sich unter Bildung von p. Nitrochinaldin.

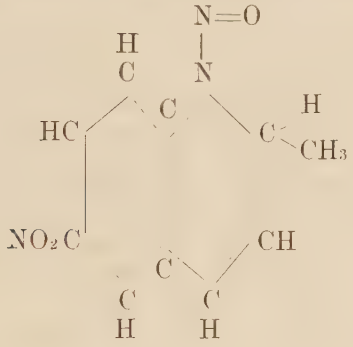
Die Analyse der Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1724 gr Substanz gaben 0,3455 gr Kohlensäure und 0,0822 gr Wasser.

II. 0,1467 gr Substanz gaben 26,0 ccm Stickstoff bei 723 mm und 21° C.

| Berechnet für: | Gefunden: |
|---|---|
| $C_{10}N_3H_9O_3$ | |
| C 54,79% | 54,65% |
| H 4,11% | 4,29% |
| N 19,18% | 19,19% |

Es ergibt sich hieraus folgende Formel der Verbindung:



**Pikrat des p. Nitrobihydrochinaldins.**

Dasselbe entsteht durch Zusammenbringen der berechneten Mengen der in heissem Alkohol gelösten Componenten. Beim Abkühlen der Lösung krystallisiert es in goldglänzenden schuppenförmigen Krystallen vom Schmelzpunkt 208°

Stickstoffanalyse:

berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2(C_6H_2(NO_2)_3OH$

0,1348 gr Substanz gaben 21,1 ccm Stickstoff bei 20° C. und 732 mm

berechnet: 16,75% N
gefunden: 16,88% N

**Bromverbindung des p. Nitrobihydrochinaldins.**

Das bihydrische Chinaldin wird in alkohol- und wasserfreiem Aether gelöst und die berechnete Menge Brom (1 Mol : 1 Mol) bei guter Kühlung langsam eingetragen. Jeder

Tropfen Brom verschwindet beim Einfallen, und es scheidet sich sofort ein gelber, krystallinischer Körper aus. Derselbe wird von der Flüssigkeit getrennt, durch Auskochen mit Aether gereinigt und getrocknet.

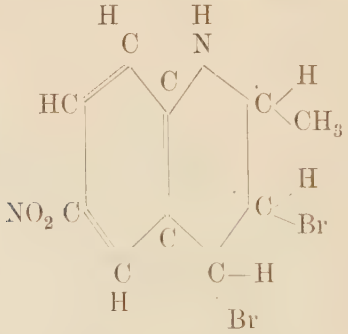
Die Analyse der auf dem Thonteller getrockneten Substanz ergab, dass 2 Atome Brom eingetreten waren.

Brombestimmung:

0,4732 gr. Substanz ergaben 0,5042 gr. Bromsilber

| berechnet für: | gefunden: |
|---|---|
| $C_{10} H_{10} N_2 O_2 Br_2$ | |
| Br 45,71% | 45,34% |

Es kommt der Substanz folgende Zusammensetzung zu:



Es gelingt sehr leicht, das Brom wieder in Form von Bromwasserstoff abzuspalten. Versetzt man die kalt gehaltene Lösung des gebromten Chinaldins mit der genau berechneten Menge alkoholischen Kali's, so bildet sich in Alkohol unlösliches Bromkalium. In der hievon filtrierten Lösung hinterbleibt Paranitrochinaldin.

### Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Paranitrobihydrochinaldin.

Das bihydrische Chinaldin wird einige Stunden mit der 20fachen Menge Essigsäureanhydrid digeriert und schliesslich eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei völlige

Lösung eintritt. Dann wurde das Anhydrid in einer Schale verdunsten lassen; es hinterbleibt hiebei eine gelbe, krystallinische Masse, die durch Umkrystallisieren mit verdünntem Alkohol gereinigt wurde. Sie bildete dann weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 163 164°, die mit (dem später beschriebenen) p. Nitrochinaldin identisch waren. Durch die Behandlung mit Essigsäureanhydrid waren also 2 Wasserstoffatome der bihydrischen Base elliminiert worden.

### Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nitrobihydrochinaldin.

Ich verfuhr hiebei nach der Methode von Schotten-Baumann in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Natronlauge. Es enstand hier ebenfalls nicht das Benzoylderivat, sondern es trat Oxydation zu p. Nitrochinaldin ein.

### Ueberführung des p. Nitrobihydrochinaldin in das p. Nitrochinaldin.

Dieselbe vollzieht sich leicht bei der Behandlung mit schwach oxydierenden Reagentien.

I. Durch salpetrige Säure in der Wärme:

Man löst das bihydrische Chinaldin in verdünnter Schwefelsäure, lässt in die zum Kochen erhitzte Lösung Natriumnitritlösung langsam zutropfen und erwärmt weiter, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem in grossen Massen gebildeten Harz getrennt und in die 10fache Menge Wasser ausgegossen, wobei eine geringe Ausscheidung stattfindet. Im Filtrat entsteht durch Neutralisieren mit Natronlauge ein voluminöser, schmutzig weisser Niederschlag, welcher durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei Gegenwart von Tierkohle gereinigt wird. Er bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165°.

II. Mittelst Silberacetat:

Man löst das bihydrische Chinaldin in Alkohol, giesst dazu die heisse wässrige Lösung des essigsauren Silbers und erwärmt die ganze Masse mehrere Stunden unter ständigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Es tritt bald Reduktion ein, bemerkbar durch ausgeschiedenes Silber; ist die Reaktion beendet, so wird in eine Schale gegossen und zur Trockene verdampft. Dem Trockenrückstand wird durch zwei- bis dreimaliges Auskochen mit Aether das Paranitrochinaldin entzogen. Nach dem Verjagen des Aethers wird es als gelbe, krystallinische Masse erhalten, welche nach dem Reinigen, wie oben angegeben, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165° darstellt.

III. Durch Schwefel:

Fein geriebenes p Nitrobihydrochinaldin wird mit der 3—4fachen Menge Schwefelblumen innig gemengt und dieses Gemisch in einem Kolben längere Zeit (5—6 Stunden) auf einer Temparatur von 140—150° gehalten. Es tritt hiebei Schmelzen ein und langsame Entwicklung von Schwefelwasserstoff, welcher durch den Geruch und die schwärzende Wirkung auf Bleipapier erkenntlich war. Nach dem Erstarren wurde die Schmelze fein gerieben und das Paranitrochinaldin mit kaltem Aether durch wiederholtes Digerieren extrahiert.

Es bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165°.

IV. Durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid (Seite 23).

Eigenschaften: Das p. Nitrochinaldin wurde schon früher in unserem Laboratorium nach der üblichen Methode zur Darstellung von Chinaldinderivaten gewonnen und ist in seinen Eigenschaften identisch mit dem nach obiger Art erhaltenen. Es unterscheidet sich von dem bihydrischen p. Nitrochinaldin in chemischer Hinsicht dadurch, dass es einerseits

nicht mehr im Stande ist, eine Nitrosoverbindung zu bilden, anderseits nicht mehr Brom additionell aufzunehmen vermag. Die physikalischen Eigenschaften sind nahezu dieselben.

### Reduktion des p. Nitrobihydrochinaldin durch Zinnchlorür und konz. Salzsäure.

Zur Darstellung des p. Amidobihydrochinaldin löst man das p. Nitrobihydrochinaldin in verdünnte Salzsäure und giesst eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in rauchender Salzsäure dazu. Nach mehrstündigem Stehen wird schliesslich auf dem Wasserbade die Reaktion zu Ende geführt. Dann wird die ganze Flüssigkeit in eine Schale gegossen und zur Verjagung der Salzsäure zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in viel Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn aus der Lösung entfernt. Diese wurde abermals zur Trockene verdampft, wobei das salzsaure Salz des Amidochinaldins zurückbleibt. Dies wurde mit wenig Wasser aufgenommen, mit Natronlauge die freie Base gefällt und diese durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt eine stark gefärbte Krystallmasse, welche durch Waschen mit kaltem Aether und Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Alkohol und Benzol rein erhalten wurde in Form weisser Nädelchen vom Schmelzpunkte 188°.

Dieses Produkt ist kein bihydrisches Chinaldin mehr, sondern es ist identisch mit dem durch Reduktion von p. Nitrochinaldin erhaltenen p. Amidochinaldin, welches ebenfalls schon früher in unserem Laboratorium dargestellt und beschrieben wurde.

Eine Reduktion des p. Nitrobihydrochinaldin mit Zinn und konz. Salzsäure in ähnlicher Ausführung lieferte dasselbe Produkt.

# II. Teil.

## Über Condensation von Paranitroanilin mit Propionaldehyd.

1. Condensation in ätherischer Lösung:
   Gewinnung der Diphenbase.
2. Einwirkung von Blausäure.
3. Condensation in sauren Lösungen:
   Gewinnung der bimolekularen Schiff'schen Base.
4. Chinaldisierung:
   a) p. Nitrobihydro-α-aetylchinolin.
   b) Derivate desselben.
   c) Überführung in das nicht hydrierte Chinolinderivat.
5. Reduktion des p. Nitrobihydro-α-aethylchinolin:
   Gewinnung des p. Amido-α-aetylchinolin und seiner Derivate.

Der zu nachstehenden Versuchen gebrauchte Propylaldehyd wurde aus n. Propylalkohol durch Oxydation mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure gewonnen. Hiebei ergaben 200 gr Alkohol, mit einem Gemisch von 110 gr konz. Schwefelsäure und 164 gr Kaliumdichromat, in 1 l Wasser gelöst, oxydiert ca. 110 – 120 gr reinen Propylaldehyd vom Siedepunkt 48—50° C.

## Darstellung der Diphenbase.

Eine ätherische Lösung von Paranitroanilin wird mit der molekularen Menge Propylaldehyd versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Zunächst ist keine Veränderung bemerkbar, aber nach längerem Stehen an einem kühlen Ort bildet sich eine krystallinische Ausscheidung, welche die erwartete Diphenbase darstellt. Sie wird von der Flüssigkeit getrennt, mit kaltem Alkohol gewaschen und durch wiederholtes Kochen mit Äther von fremden Bestandteilen befreit. Sie bildet dann schmutziggelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 164°.

In ihren Eigenschaften und ihrem chemischen Verhalten ist sie der mit Acetaldehyd gewonnenen Base ausserordentlich ähnlich. Sie ist fast unlöslich in Äther, etwas löslich in Alkohol, leichter löslich in Benzol und Chloroform. Sie zeigt auch die für Diphenbasen charakteristische Zersetzlichkeit in ausgedehntem Masse. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol zerfällt sie in ihre Componenten; beim Stehen mit Säuren oder Alkalien tritt Zersetzung ein; für sich allein aber ist die Base beständig. Sie zeigt schwach basische Eigenschaften; eine Lösung in verdünnter Salzsäure wird durch Wasser gefällt.

Zur Analyse verwandte ich eine längere Zeit bei 80° getrocknete Substanz; ich erhielt folgende Resultate:

I. 0,2138 gr Substanz gaben 0,4437 gr Kohlensäure und 0,1093 gr Wasser.

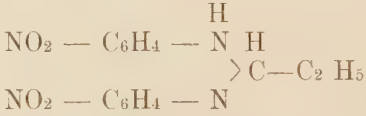
II. 0,2095 gr Substanz gaben 0,0990 gr Wasser.

III. 0,3115 gr. Substanz gaben 48,4 ccm Stickstoff bei 15° und 734 mm.

VI. 0,1587 gr Substanz gaben 26,0 ccm Stickstoff bei 20° und 716 mm.

| Berechnet für: | | Gefunden: | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $C_2H_5CH(NO_2C_6H_4NH)_2$ | | I. | II. | III. | IV. |
| C | 56,96 | 56,63 | | | |
| H | 5,07 | 5,70 | 5,24 | | |
| N | 17,72 | | | 17,58 | 17,69 |

Es liegt somit die Diphenbase von der Formel vor:



Propylidenparanitrodiphenylamin.

Die Diphenbase liefert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit eine gelbe, amorphe Nitrosoverbindung, welche die Liebermann'sche Farbenreaktion zeigt.

Ein Acetyl- oder Benzoyl-Derivat der Base herzustellen, war nicht möglich.

### Verhalten gegen Blausäure.

Lässt man auf in Äther suspendierte Diphenbase hochprocentige Blausäure im Überschuss einwirken, so findet in der Kälte keine merkliche Veränderung statt; wird jedoch das Gemenge in einer Druckflasche auf 40—50° während einiger Stunden erwärmt, so erhält man nach dem Erkalten eine gelbe, krystallinische Ausscheidung vom Schmelzpunkte 260°, welche die bimolekulare Schiff'sche Base vorstellt.

2. Arbeitet man nach der in unserem Laboratorium gefundenen Methode zur direkten Bildung von Nitrilen aus den Componeten, indem man die ätherische Lösung des Paranitroanilins mit überschüssiger Blausäure und dann mit Propylaldehyd versetzt, so tritt sofort energische Reaktion ein. Nach wenigen Stunden entsteht ein massiger, krystallisierter, gelber Niederschlag, welcher aber nicht wie zu erwarten, das Nitril einer z p Nitroanilidobuttersäure ist, sondern die bimolekulare Schiff'sche Base vorstellt. Schmelzpunkt 260°,

## Condensation von Paranitroanilin mit Propionaldehyd in sauren Lösungen.

Die Ausführung der Reaktion kann in der verschiedensten Weise modificiert werden; ich begnügte mich wie beim Acetaldehyd mit den 3 folgenden Methoden:

I. Condensation in verdünnter Salzsäure:

Man löst das Paranitroanilin in der eben nötigen Menge 10%iger Salzsäure — konzentriertere wirkt schon chinaldisierend — und lässt bei guter Kühlung den Aldeyhyd langsam zutropfen. Es erfolgt momentan die Ausscheidung eines gelben, flockigen Niederschlages, der so rasch wie möglich von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gut ausgewaschen, auf dem Thonteller getrocknet und zur Reinigung aus viel heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Er bildet dann goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 260°.

II. Condensation in Essigsäure:

Die Lösung des Paranitroanilin in Essigsäure von ca. 40 % Gehalt wird langsam mit überschüssigem Propionaldehyd versetzt. Es tritt zunächst Trübung ein, und nach einigen Stunden findet vollständige Ausscheidung des Condensationsproduktes in Form eines rotgelben krystallinischen Pulvers statt. Daselbe wird durch Waschen mit Wasser sorgfältig von der anhaftenden Essigsäure befreit, getrocknet und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Es resultieren glänzende, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkte 260°.

III. Condensation in salzsäurehaltigem Alkohol:

Die alkoholische Lösung des Paranitroanilin wird mit einigen ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, gut gekühlt und dann der Propionaldehyd zugegeben. Es tritt momentan nur eine Farbenänderung ein, – Übergang zu orange; — aber nach kurzem Stehen in

der Kälte beginnt die krystallinische Ausscheidung des Reaktionsproduktes, welche in kurzer Zeit eine vollständige ist. Man erhält hiebei direkt ein nahezu reines Produkt von Orangefarbe, welches nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol rein erhalten wird. Schmelzpunkt 260°.

Die nach diesen 3 Methoden entstandenen Körper zeigen bei exakter Ausführung keinerlei Unterschiede.

Sie zeichnen sich aus durch ihre Schwerlöslichkeit; denn sie sind schwerlöslich in siedendem Benzol und Alkohol, nahezu unlöslich in kaltem Benzol, Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther, Ligroin.

Durch verdünnte Salzsäure in der Kälte werden sie beim Stehen chinaldisiert.

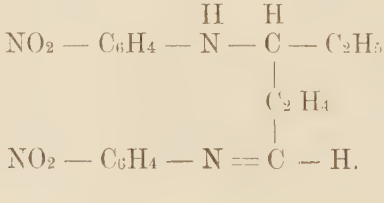
Die Analyse der gut getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0,1211 gr Substanz gaben 0,2706 gr Kohlensäure und 0,0715 gr Wasser.

II. 0,1447 gr Substanz gaben 20,5 ccm Stickstoff bei 20° C und 720 mm.

| Berechnet für: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $C_{18}$ $N_4$ $H_{20}$ $O_4$ | | I. | II. |
| C | 60,67 | 60,86 | |
| H | 6,14 | 6,56 | |
| N | 15,73 | | 15,63. |

Es lag somit die bimolekulare Base von folgender Zusammensetzung vor:



Die salzsaure Lösung der bimolekularen Base gab mit Natriumnitritlösung eine amorphe Nitrosoverbindung als Reaktion auf ein sekundäres Stickstoffatom.

Ein Acetyl- oder Benzolderivat der Base gelang mir nicht zu erhalten.

## Chinaldisierung.

### Darstellung des p. Nitro-α-aethylbihydrochinaldins.

Das Paranitroanilin wird in verdünnter Salzsäure (spez. Gew. 1,1) in der Kälte gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Aldehyd — 1 Mol. Base auf 2 Mol. Aldehyd — zugesetzt. Es entsteht dabei zunächst ein voluminöser, gelber Niederschlag der oben beschriebenen bimolekularen Base. Nach etwa 24 stündigem Stehen geht derselbe unter starker Gelbfärbung wieder in Lösung. In dieser Zeit hat die Chinaldisierung bereits stattgefunden; längeres Stehen oder Anwendung einer konzentrierteren Säure wirken schädlich wegen weitergehender Einwirkung unter Bildung von Harz. Wird die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, so findet nur eine geringe Ausscheidung von Harz und unveränderter bimolekularer Base statt. Das Filtrat gibt beim vorsichtigen Neutralisieren mit Natronlauge einen voluminösen, hellgelben Niederschlag. Derselbe wird filtriert, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Er bildet dann schöne, glänzende Nadeln von weisser Farbe mit einem Stich in's Gelbe. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer löslich in Ligroin, Petroläther und Wasser. Seine Zusammensetzung und sein Verhalten gegen salpetrige Säure, Brom und gegen schwache Oxydationsmittel beweisen, dass ein bihydrisches Chinolinderivat vorliegt. Schmelzpunkt 125° C.

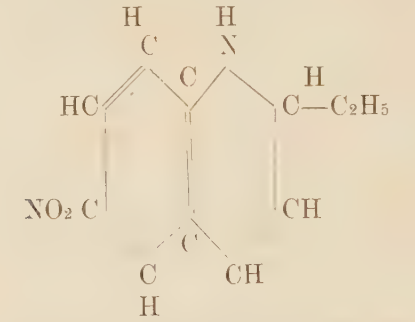
Analysen:

I. 0,1954 gr Substanz gaben 0,4675 gr Kohlensäure und 0,1001 gr Wasser.

II. 0,1291 gr Substanz gaben 16,1 ccm Stickstoff bei 20° und 734 mm.

| Berechnet für: $C_{11}\ N_2\ O_2\ H_{12}$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 65,02 % | 65,10 % |
| H | 5,88 % | 5,70 % |
| N | 13,72 % | 13,88 % |

Die folgende Zusammensetzung wird ausser durch die Analyse durch sämtliche Reaktionen bestätigt.



p. Nitro-α-aethylbihydrochinolin.

**Nitrosoverbindung des p. Nitro-α-aethylbihydrochinolin.**

Zur Darstellung derselben löst man das bihydrische Chinolin in verdünnter Salzsäure und lässt die berechnete Menge Natriumnitritlösung unter guter Kühlung zutropfen. Die Nitrosoverbindung fällt als weisse, flockige, zum Teil krystallinische Masse aus. Sie wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus schwach verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie bildet dann weisse, feine Nädelchen, die sich beim Trocknen zu einer wolligen Masse vereinigen, vom Schmelzpunkte 112°.

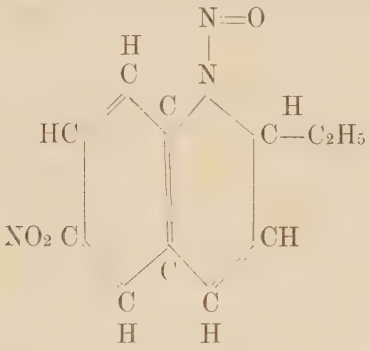
Analysen:

I. 0,1748 gr Substanz gaben 0,3615 gr Kohlensäure und 0,0790 gr Wasser.

II. 0,1238 gr Substanz gaben 21,4 ccm Stickstoff bei 20° C und 717 mm.

| Berechnet für: | | Gefunden: | |
|---|---|---|---|
| $C_{11}H_{11}N_3O_3$ | | | |
| C | 56,65 | 56,41 | |
| H | 4,76 | 5,02 | |
| N | 18,45 | | 18,71. |

Es bestimmt sich hieraus folgende Formel:



**Pikrat des p.Nitro-α-aethylbihydrochinolin.**

Man erhält dasselbe durch Zusammenbringen der berechneten Mengen der Componenten in heisser alkoholischer Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich das Pikrat in goldglänzenden Blättchen aus, welche aus heissem Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 195°.

Analyse:

0,1236 gr Substanz gaben 20,0 ccm Stickstoff bei 720 mm und 20° C.

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{11}H_{11}N_3O_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ | | |
| N | 17,41 % | 17,62 % |

**Anlagerung von Brom an das p. Nitro-α-aethylbihydrochinolin.**

Eine kalte ätherische Lösung von p. Nitro-α-aethylbihydrochinolin wird bei guter Kühlung mit Brom (1 Mol. Base auf 1 Mol. Brom) tropfenweise versetzt. Das Brom ver-

schwindet beim Einfallen, und es bildet sich ein gelber, krystallinischer Körper. Derselbe wird vom Äther getrennt, getrocknet und durch Auskochen mit Äther gereinigt.

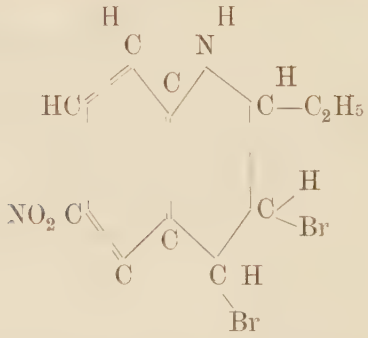
Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf die alkoholische Lösung der Base spalten sich 2 Moleküle Bromwasserstoff ab unter Abscheidung von Bromkalium. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten p. Nitro-α-aethyl chinolin.

Brombestimmung:

1,3560 gr Substanz gaben 0,3674 gr Bromsilber.

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{11}H_{12}N_2O_2B_2$ | | |
| Br | 43,94% | 43,62% |

Der Substanz kommt folgende Zusammensetzung zu:



## Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Das bihydrische Chinolin wird mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid übergossen und zur besseren Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Verdunsten des Anhydrids hinterbleibt eine krystallinische Masse, welche aus Alkohol umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 123° zeigte. Es war Oxydation eingetreten; den der entstandene Körper war p. Nitro-α-aethylchinolin.

### Einwirkung von Benzoylchlorid.

Ich verfuhr hiebei nach der Schotten-Baumann'schen Methode; anstatt der erwarteten Benzoylverbindung erhielt ich ebenfalls das nicht hydrierte Chinolin.

## Ueberführung des p. Nitro-α-aethylbihydrochinalin in das p. Nitro-α-aethylchinolin.

Dieselbe verläuft analog den Seite 23 –24 angegebenen Methoden und wurde folgendermassen durchgeführt:

1. mittelst salpetriger Säure in der Wärme:

   Zu einer kochenden Lösung von bihydrischer Base in verdünnter Schwefelsäure lässt man Natriumnitritlösung im Ueberschuss zufliessen und erwärmt noch, bis der Geruch nach salpetriger Säure verschwunden ist. Die erkaltete Flüssigkeit wird von dem in grossen Mengen gebildeten Harz getrennt, in viel Wasser ausgegossen und von abermals gefällten Verunreinigungen filtriert. Beim Uebersättigen des Filtrates mit Natronlauge entsteht ein voluminöser, gelber Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert wird. Schmelzpunkt 123°.

2. mittelst Silberacetat:

   Man mischt die alkoholische Lösung der bihydrischen Base mit einer heissen wässerigen Lösung von essigsaurem Silber und erwärmt das Gemenge mehrere Stunden auf dem Wasserbade. Es tritt alsbald Oxydation ein, erkenntlich an dem ausgeschiedenen Silber. Nach beendigter Reaktion dampt man die ganze Flüssigkeit in einer Schale zur Trockene und entzieht dem Rückstand das gebildete p. Nitro-α-aethylchinolin durch kochenden Äther. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man es in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 123°.

3 u. 4. mittelst Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid. (Seite 34.)

Das nach diesen Methoden gewonnene p. Nitro-α-aethylchinolin bildet in reinem Zustande lange, dünne, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 123°. Es ist in seinen physikalischen Eigenschaften dem bihydrischen Chinolinderivat ausserordentlich ähnlich, von dem es sich aber durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure, mit der es keine Nitrosoverbindung liefert, prägnant unterscheidet.

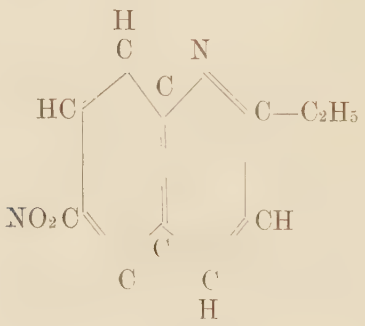
Analysen:

I. 0,2045 gr Substanz gaben 0,4889 gr Kohlensäure und 0,0914 gr Wasser.

II. 0,1380 gr Substanz 17,5 ccm Stickstoff bei 712 mm und 20° C.

| Berechnet für: $C_{11} H_{10} N_2 O_2$ | | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 65,35% | 65,21% |
| H | 4,95% | 5,18% |
| N | 13,86% | 13,91% |

Hieraus bestimmt sich folgende Zusammensetzung der Substanz:



### Darstellung des p. Amido-α-aethylchinolin.

Dasselbe entsteht durch Reduktion sowohl des bihydrischen als auch des nicht hydrierten p. Nitro-α-aethylchinolin mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure.

Man löst das Nitroaethylchinolin in Salzsäure und setzt dazu überschüssiges Zinnchlorür in rauchender Salzsäure. Nach mehrstündigem Stehen erwärmt man zur Vollendung der Reaktion noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Dann wird zur Entfernung der Salzsäure in einer Schale fast bis zur Trockene verdampft, der Rückstand in viel Wasser gelöst und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt. Das Filtrat hievon wird auf ein kleines Volumen eingedampft und durch Zusatz von überschüssiger Natronlauge das p. Amido-α-aethylchinolin als weisse, flockige Masse gefällt, welche durch wiederholtes Schütteln mit Äther der wässrigen Flüssigkeit entzogen wird. Beim Verdunsten desselben hinterbleiben stark verunreinigte Krystallmassen von fast schwarzer Farbe. Durch Waschen mit wenig Äther und wiederholtes Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther wird die Base in reinem Zustande erhalten. Sie bildet weisse, dünne Nädelchen vom Schmelzpunkte 87°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwerlöslich in Wasser und Lygroin, unlöslich in Petroläther.

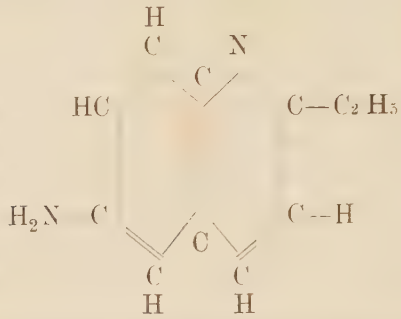
Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

I. 0,1495 gr Substanz gaben 0,4208 gr Kohlensäure und 0,1004 gr Wasser.

II. 0,0966 gr Substanz gaben 14,4 ccm Stickstoff bei 722 mm und 16° C.

| | Berechnet für: $C_{11} H_{12} N_2$ | Gefunden: |
|---|---|---|
| C | 76,86 % | 76,79 % |
| H | 6,98 % | 7,46 % |
| N | 16,28 % | 16,41 % |

Die Substanz ist also p. Amido-α-aethylchinolin von folgender Constitution:



Es lassen sich von ihr folgende Derivate leicht gewinnen:

1. Pikrat:

Dasselbe entsteht durch Zusatz einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu einer heissen, alkoholischen Lösung des Amidochinolins. Beim Erkalten scheidet es sich aus in Form derber, plattenförmiger Krystalle vom Schmelzpunkt 220° (unter Zersetzung).

Analyse:

0,1236 gr Substanz gaben 20,0 ccm Stickstoff bei 720 mm und 20° C.

| Berechnet für: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $C_{11} N_2 H_{12} (C_9 H_2—OH (NO_2)_3)$ | | |
| N | 17,41% | 17,62% |

2. Platinchlordoppelsalz:

Man erhält dasselbe durch Einwirkung von salzsaurem Platinchlorid auf die heisse, alkoholische Lösung des Amidochinolins. Beim längeren Stehen in der Kälte krystallisiert das Doppelsalz in grossen, glänzenden Nadeln von rotbrauner Farbe.

Analyse:

0,3271 gr Substanz gaben 0,1011 gr Platin.

| Berechnet auf: | | Gefunden: |
|---|---|---|
| $Pt. Cl_6 H_2 (C_{11} N_2 H_2) + 2 H_2 O$ | | |
| Pt. | 31,37% | 31,22% |